

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9470

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 9 K 11/06  
11/00  
H 0 5 B 33/14

識別記号 庁内整理番号  
Z 6917-4H  
F 6917-4H  
8815-3K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁)

(21)出願番号 特願平3-15478

(22)出願日 平成3年(1991)2月6日

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 村山 龍史

埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号バイオニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 脇本 健夫

埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1号バイオニア株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 藤村 元彦

最終頁に続く

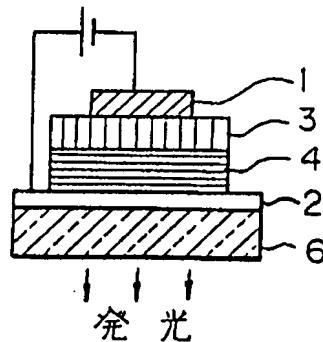
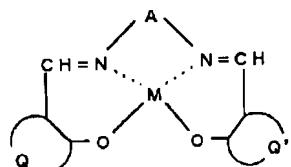
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】発光効率及び輝度が高い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】有機化合物からなり互いに積層された蛍光体発光層3及び正孔輸送層4が陰極1及び陽極2間に配された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、蛍光体発光層は下式

(化1)



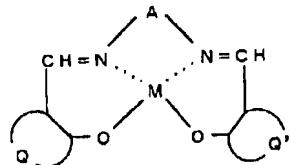
(Q, Q' は各々置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環の残基を表わし、Aは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- (nは1~2の整数) 又は炭素数2~8の直鎖又は分岐アルキレンを表わし、MはBe, Mg, Ca, Zn, Cd, Cr, Ni, Ti, Sn, V, Pb, Fe, Cu, Sr, Ba, Ga又はCoを表わす) で示される電界発光化合物を含むことを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機化合物からなり互いに積層された蛍光体発光層及び正孔輸送層が陰極及び陽極間に配された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記蛍光体発光層は下記化学式1

## 【化1】



(上記化学式1中、Q, Q' はそれぞれ置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環の残基を表わし、A は $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-$ (n は1~2の整数を表わす) 又は炭素数2~8の直鎖又は分岐アルキレンを表わし、M はBe, Mg, Ca, Zn, Cd, Cr, Ni, Ti, Sn, V, Pb, Fe, Cu, Sr, Ba, Ga 又はCo を表わす) で示される電界発光化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記陰極及び前記蛍光体層間に有機電子輸送層が配されたことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記蛍光体発光層は前記電界発光化合物と異なる第2電界発光化合物を含み、前記第2電界発光化合物の含有割合は前記電界発光化合物の含有割合よりも大であることを特徴とする請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は電界発光素子に関し、特に有機化合物を発光体として構成される有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子という)に関する。

## 【0002】

【背景技術】 この種の有機EL素子として、図1に示すように、陰極である金属電極1と陽極である透明電極2との間に有機化合物からなり互いに積層された有機蛍光体薄膜3及び有機正孔輸送層4が配された二層構造のものや、図2に示すように、金属電極1と透明電極2との間に互いに積層された有機電子輸送層5、有機蛍光体薄膜3及び有機正孔輸送層4が配された三層構造のものが知られている。ここで、有機正孔輸送層4は陽極から正孔を注入させ易くする機能と電子をブロックする機能とを有し、有機電子輸送層5は陰極から電子を注入させ易くする機能を有している。

【0003】 これら有機EL素子において、透明電極2の外側にはガラス基板6が配されており、金属電極1から注入された電子と透明電極2から有機蛍光体薄膜3へ注入された正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電

2

極2及びガラス基板6を介して外部に放出されることになる。

【0004】 さらに、蛍光体薄膜を主成分の有機質ホスト物質と副成分の蛍光性ゲスト物質とから形成して、安定な発光をなす有機EL素子も開発されている。しかしながら、上述した構成の従来の有機EL素子において、一般に低電圧で発光をなすけれども、更に高輝度で発光する有機EL素子が望まれている。

## 【0005】

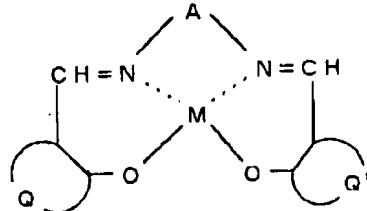
10 【発明の目的】 本発明は、上述した要望を満たすべくなされたものであって、長期間安定して高輝度にて発光させることができる有機EL素子を提供することを目的とする。

## 【0006】

【発明の構成】 本発明による有機エレクトロルミネッセンス素子においては、有機化合物からなり互いに積層された蛍光体発光層及び正孔輸送層が陰極及び陽極間に配された有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記蛍光体発光層は下記化学式1

## 【0007】

## 【化1】



20 【0008】 (上記化学式1中、Q, Q' はそれぞれ置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環の残基を表わし、A は $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-$ (n は1~2の整数を表わす) 又は炭素数2~8の直鎖又は分岐アルキレンを表わし、M はBe, Mg, Ca, Zn, Cd, Cr, Ni, Ti, Sn, V, Pb, Fe, Cu, Sr, Ba, Ga 又はCo を表わす) で示される電界発光化合物を含むことを特徴とする。

【0009】 以下に本発明を図表を参照しつつ説明する。本発明の有機EL素子は、図1に示した構造の有機EL素子と同様であって、有機化合物の蛍光体発光層3及び正孔輸送層4を一対の電極1, 2間に薄膜として積層、成膜したものである。さらに、本発明による有機EL素子においては、蛍光体層3を形成する上記化学式1で示される電界発光化合物の具体的な構造は、下記の化

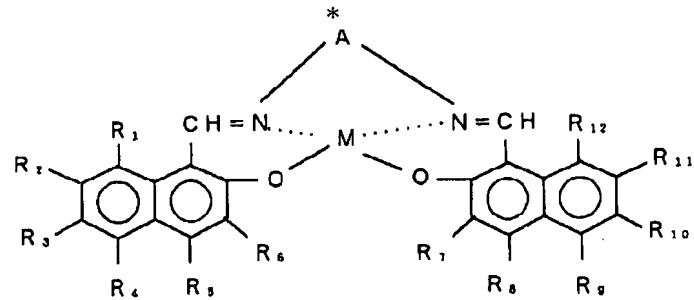
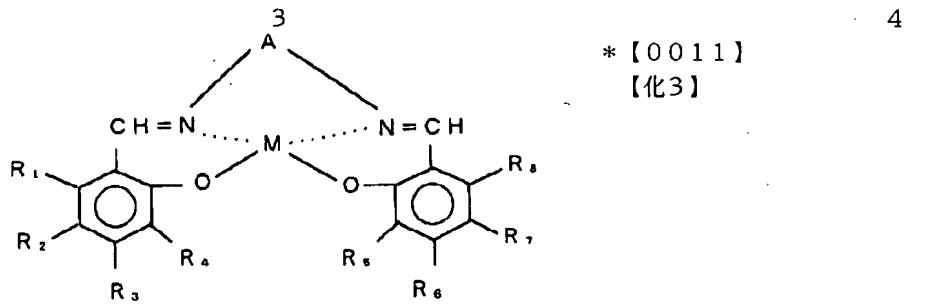
40 学式2ないし7で示されるものである。

## 【0010】

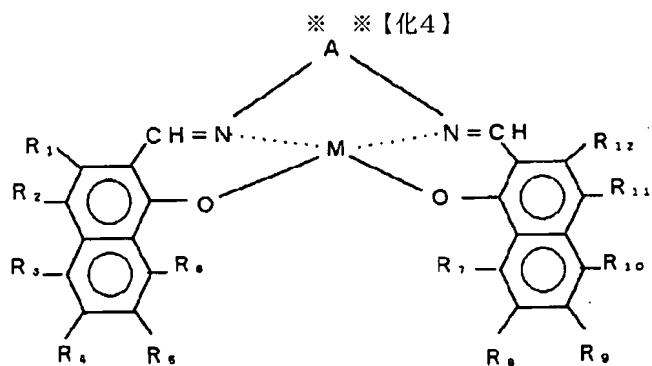
## 【化2】

(3)

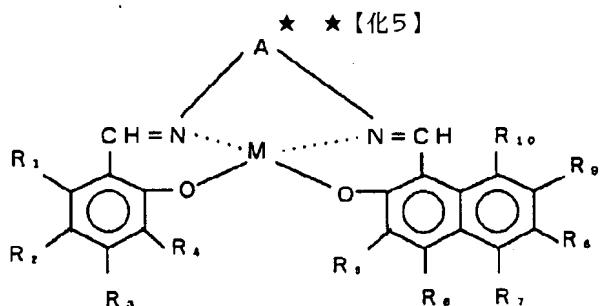
特開平5-9470



【0012】



【0013】

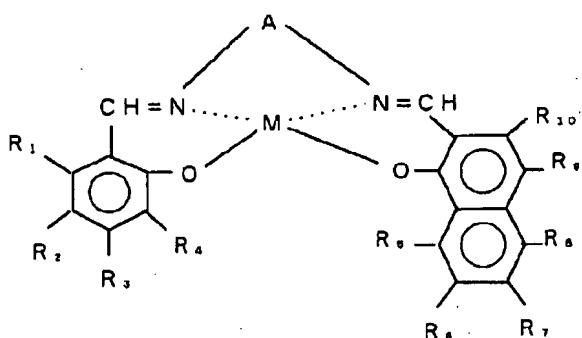


【0014】

★★【化6】

( 4 )

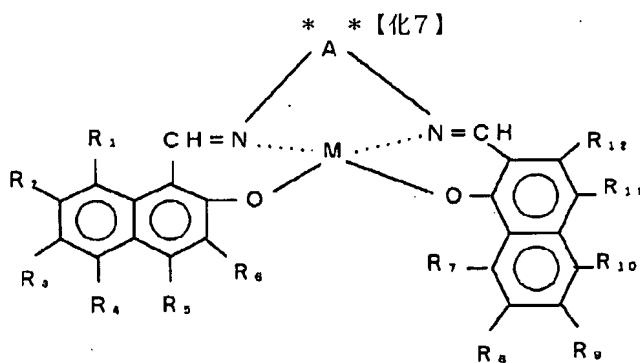
2



6

[0015]

\* \* 【化7】



【0016】(上記化学式2ないし7中、Aは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>-0-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(nは1~2の整数を表わす)又は炭素数2~8の直鎖又は分岐アルキレンを表わし、MはBe、Mg、Ca、Zn、Cd、Cr、Ni、Ti、Sn、V、Pb、Fe、Cu、Sr、Ba、Ga又はCoを表わし、R<sub>1</sub>~R<sub>12</sub>はそれぞれ水素、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はハロゲンを表わす。)この单光体薄膜

※ 3を形成する上記化学式2ないし7で表わされる電界発光化合物は、表1及び表2に示す官能基R<sub>1</sub>～R<sub>12</sub>、架橋基A及び中心原子Mの組み合わせを有する発光体No. L1～No. L38が好ましい。なお、表中、符号一は官能基が存在しないことを示す。

(0017)

【表1】

表 1

No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	A	M
L 1	2	H	C <sub>2</sub>	H	H	C <sub>1</sub>	H	-	-	-	-	-	-	Z n
L 2	2	H	C <sub>2</sub>	H	H	C <sub>2</sub>	H	-	-	-	-	-	-	Z n
L 3	2	H	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	-	-	-	-	-	-	Z n
L 4	2	H	H	H	H	H	H	-	-	-	-	-	-	B e
L 5	2	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	-	-	-	-	-	-
L 6	2	H	Br	F	H	F	Br	H	-	-	-	-	-	-
L 7	2	H	Br	H	Br	H	Br	H	-	-	-	-	-	Z n
L 8	2	H	H	H	I	-	H	H	H	H	H	H	-	Z n
L 9	2	H	H	F	H	H	F	H	H	H	H	H	-	B e
L 10	2	Br	H	H	H	H	H	Br	-	-	-	-	-	G a
L 11	2	H	Br	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	H	H	H	H	-	G a
L 12	2	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	-	S r
L 13	2	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	-	Z n
L 14	2	H	C <sub>1</sub> ,H <sub>3</sub> s	H	H	H	C <sub>1</sub> ,H <sub>3</sub> s	H	H	H	H	H	-	Z n
L 15	2	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	-	[C(CH <sub>3</sub> )H] <sub>2</sub>
L 16	2	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	H	-	[C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )H] <sub>2</sub>
L 17	2	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sup>2</sup>	H	H	H	-	[C(CH <sub>3</sub> )H] <sub>2</sub>
L 18	2	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	-	B e
L 19	3	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	[C(H)] <sub>3</sub>

【0018】

\* 40 \* 【表2】

No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	A	M	
L 20	3	H	H	C <sub>1</sub>	H	H	H	C <sub>1</sub>	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	B e		
L 21	3	H	Br	H	H	H	H	Br	H	Br	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 22	3	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	G a		
L 23	3	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	Z n		
L 24	3	H	H	C <sub>1</sub>	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 25	4	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 26	4	H	C <sub>1</sub>	H	H	H	H	H	H	C <sub>1</sub>	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 27	4	H	H	Br	H	H	H	H	H	Br	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	B e		
L 28	4	H	-	H	H	H	H	H	H	H	-	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 29	4	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	B e	
L 30	4	H	C <sub>1</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	B e		
L 31	5	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 32	5	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 33	5	H	C <sub>1</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	B e		
L 34	6	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 35	6	H	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 36	6	H	C <sub>1</sub>	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	B e		
L 37	7	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		
L 38	7	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	H	H	H	-CH <sub>2</sub> - <sub>2</sub>	Z n		

表2

【0019】陰極1には、仕事関数が小さな金属、例え 40\* の状態となる。

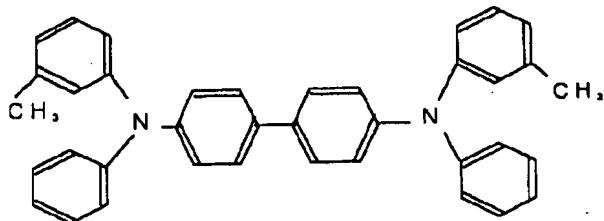
ば厚さが約 100~5000 Å 程度のアルミニウム、マグネシウム、インジウム、銀又は各々の合金が用い得る。また、陽極2には、仕事関数の大きな導電性材料、例えば厚さが 1000~3000 Å 程度のインジウムすず酸化物 ( I T O ) 又は厚さが 800~1500 Å 程度の金が用い得る。なお、金を電極材料として用いた場合には、電極は半透明\*

【0020】また、有機正孔輸送層4には、更に下記化学式8ないし19のCTM (Carrier Transporting Materials) として知られる化合物を単独、もしくは混合物として用い得る。

【0021】

【化8】

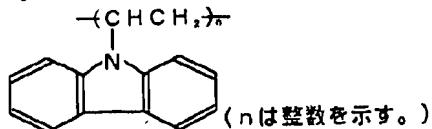
11



12

【0022】

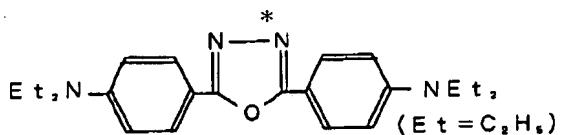
【化9】



\*【0023】

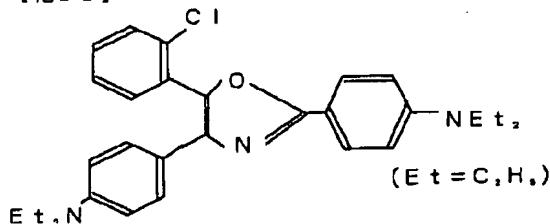
【化10】

10



【0024】

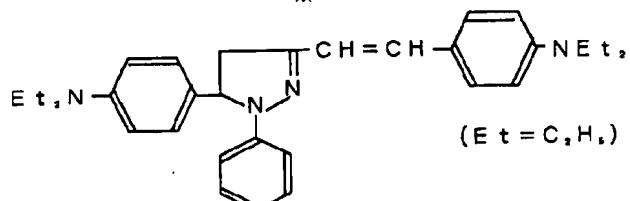
【化11】



※【0025】

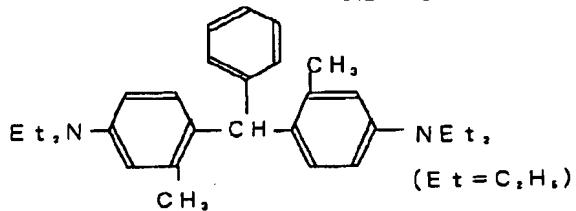
20 【化12】

※



【0026】

★ ★【化13】



【0027】

★ ★【化14】



【0028】

【化15】

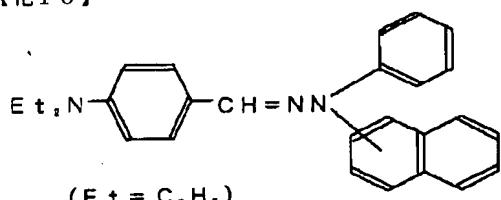
50

13



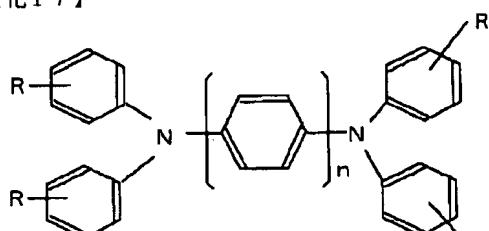
【0029】

【化16】



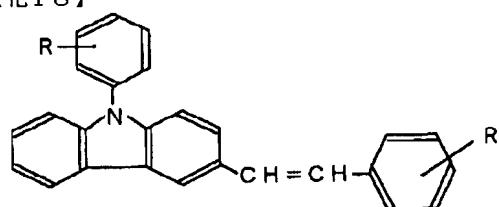
【0030】

【化17】



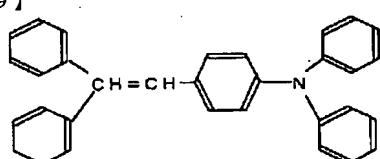
【0031】

【化18】



【0032】

【化19】



【0033】また、図1においては陰極1及び陽極2間に有機蛍光体薄膜3及び有機正孔輸送層4を配した二層構造としたが、図2の如く陰極1及び蛍光体薄膜3間に、例えばオキサジアゾール誘導体等からなる有機電子輸送層5を配した三層構造の有機EL素子としても同様の効果を奏する。さらに、図2の如き三層構造として、蛍光体薄膜をいわゆるホスト及びゲスト物質の混合物と

14

して形成し、例えば主成分の有機質ホスト物質としてテトラフェニルブタジエン誘導体を用い、上記化学式2ないし7で示される化合物を副成分の蛍光性ゲスト物質として形成してもよく同様の効果を奏する。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による有機EL素子においては、有機化合物からなり互いに積層された蛍光体発光層及び正孔輸送層が陰極及び陽極間に配された構成の有機EL素子であって、蛍光体発光層が上記化学式1で示される電界発光化合物を含む蛍光体薄膜からなるので、低電圧にて効率良く高輝度で発光させることができる。

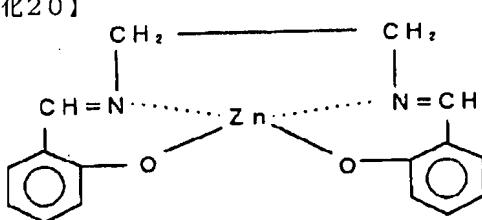
【0035】

【実施例】

【実施例(1)】ITOガラス上に正孔輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを1.5×10<sup>-5</sup>Torrの真空中で加熱し、500Åの厚さに蒸着した。次に下記化学式20で示される化合物を発光層として2.0×10<sup>-5</sup>Torrの真空中で加熱し、500Åの厚さに蒸着した。次にメタルマスクを介して陰極としてマグネシウムとアルミニウムとを各々蒸着速度10Å/secと1Å/secで1.3×10<sup>-5</sup>Torrの真空中で1000Åの厚さに蒸着し、素子を作成した。

【0036】この様にして作成した素子にITO電極を陽極として28Vの直流電圧を印加したところ650mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で116cd/m<sup>2</sup>の輝度を得た。この素子の発光スペクトルは550nmにピークをもち、黄緑～黄色の発光を得た。

【0037】  
【化20】

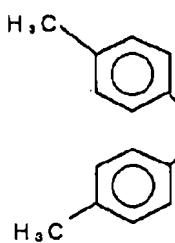


【0038】【実施例(2)】実施例(1)の発光層を成膜する迄は、同方法で成膜し、その後電子輸送層として2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4''-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを1.2×10<sup>-5</sup>Torrの真空中で加熱し、300Åの厚さに蒸着した。次に、実施例(1)と同方法で陰極を成膜し、素子を作成した。

【0039】この様にして作成した素子にITO電極を陽極として29Vの直流電圧を印加したところ、425mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で234cd/m<sup>2</sup>の輝度を得た。この素子の発光スペクトルは560nmにピークをもち、黄色の発光を得た。

15

【実施例（3）】正孔輸送層迄は、実施例（1）と同方法で成膜し、その後、下記化学式21で示されるテトラフェニルブタジエン誘導体と、実施例（1）の発光層に用いた化合物とを各々蒸着速度 $10\text{ \AA/sec}$ と $0.1\text{ \AA/sec}$ とで $1.0 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ の真空中で $400\text{ \AA}$ の\*

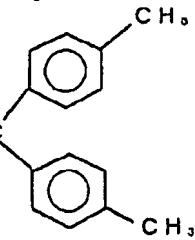


16

\*厚さに蒸着し、発光層とし、次に実施例（2）と同方法で電子輸送層を $200\text{ \AA}$ 成膜した後に陰極を成膜し、素子を作成した。

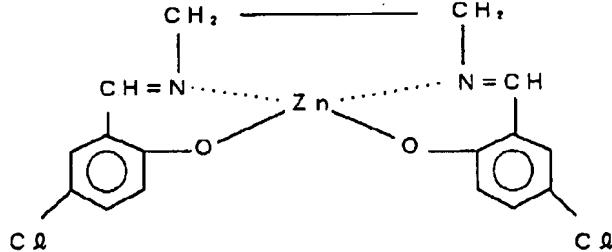
【0040】

【化21】



【0041】この様にして作成した素子にITO電極を陽極として $25.7\text{ V}$ の直流電圧を印加したところ $167.5\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $626\text{ cd/m}^2$ の輝度を得た。この素子の発光スペクトルは $455\text{ nm}$ にピークをもち、青色の発光を得た。

【実施例（4）】発光層に、下記化学式22で示される化合物を用いた以外は実施例（1）と同方法で素子を作成した。



【0044】【実施例（5）】発光層に実施例（4）の発光層に用いた化合物を用いた以外は、実施例（2）と同方法で素子を作成した。この様にして作成した素子にITOを陽極として $32\text{ V}$ の直流電圧を印加したところ $107.5\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $125\text{ cd/m}^2$ の輝度を得た。この素子の発光スペクトルは $575\text{ nm}$ にピークをもち、黄色～橙色の発光を得た。

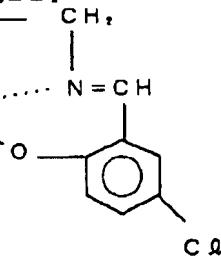
【0045】【実施例（6）】実施例（3）において、発光層に用いた実施例（1）の発光物質を実施例（4）の発光物質に替えた以外は実施例（3）と同方法で素子を作成した。この様にして作成した素子に、ITO電極を陽極として $26\text{ V}$ の直流電圧を印加したところ $125\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $455\text{ cd/m}^2$ の輝度を得た。この素子の発光スペクトルは、 $460\text{ nm}$ にピークをもち、青色の発光を得た。

【0046】【実施例（7）】発光層に、下記化学式23で示される化合物を用いた以外は実施例（1）と同方法で素子を作成した。この様にして作成した素子にITO電極を陽極として $24\text{ V}$ の直流電圧を印加したところ $400\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $19\text{ cd/m}^2$ の輝度の青色の発光を得た。

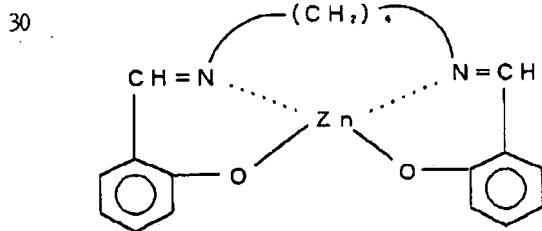
【0047】

【0043】

【化22】



★【化23】



【0048】【実施例（8）】発光層に実施例（7）の発光層に用いた化合物を用いた以外は、実施例（2）と同方法で素子を作成した。この様にして作成した素子にITO電極を陰極として $23\text{ V}$ の直流電圧を印加したところ $325\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $116\text{ cd/m}^2$ の輝度を得た。この素子の発光スペクトルは $485\text{ nm}$ にピークをもち青色の発光を得た。

【0049】【実施例（9）】実施例（3）において、発光層に用いた実施例（1）の発光物質を実施例（7）の発光物質に替えた以外は実施例（3）と同方法で素子を作成した。この様にして作成した素子に、ITO電極を陽極として $25.4\text{ V}$ の直流電圧を印加したところ、 $750\text{ mA/cm}^2$ の電流密度で $267\text{ cd/m}^2$ の輝度を得た。この素子の

★50 A/cm<sup>2</sup>の電流密度で $267\text{ cd/m}^2$ の輝度を得た。この素子の

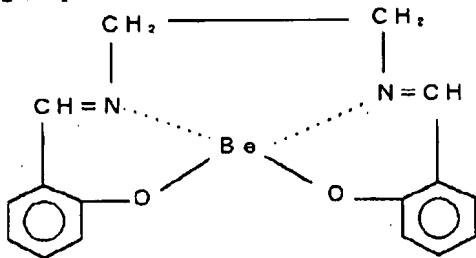
17

発光スペクトルは465nmにピークをもち、青色の発光を得た。

【0050】[実施例(10)]発光層に、下記化学式24で示される化合物を用いた以外は実施例(1)と同方法で素子を作成した。この様にして作成した素子で青色の発光を得た。

【0051】

【化24】



【0052】[実施例(11)]発光層に実施例(10)の発光層に用いた化合物を用いた以外は、実施例(2)と同方法で素子を作成した。この様にして作成した素子

18

で青色の発光を得た。

【実施例(12)】実施例(3)において、発光層に用いた実施例(1)の発光物質を実施例(10)の発光物質に替えた以外は実施例(3)と同方法で素子を作成した。

【0053】この様にして作成した素子に、ITO電極を陽極として23.7Vの直流電圧を印加したところ、775mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で210cd/m<sup>2</sup>の輝度を得た。この素子の発光スペクトルは、480nmにピークをもち、青色の発光を得た。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】二層構造の有機EL素子を示す構造図である。

【図2】三層構造の有機EL素子を示す構造図である。

#### 【符号の説明】

1……金属電極(陰極)

2……透明電極(陽極)

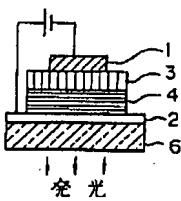
3……有機螢光体薄膜

4……有機正孔輸送層

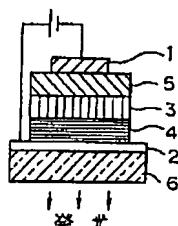
5……有機電子輸送層

6……ガラス基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 仲田 仁

埼玉県入間郡鶴ヶ島町富士見6丁目1番1  
号バイオニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 佐藤 義一

東京都北区志茂3丁目26番8号

(72)発明者 野村 正治

東京都北区志茂3丁目26番8号